

ABSTRACT OF TAIWAN 511315 -- Patent Information

Published Serial No. 511315

Title Secondary cell and method for preparation thereof

Patent type B

Date of Grant 2002/11/21

Application Number 090120129

Filing Date 2001/8/16

IPC H01M4/74

Inventor ENDO, TAKAHIRO(JP)
HATAZAWA, TSUYONOBU(JP)
KEZUKA, KOICHIRO(JP)

Priority Country Application Number Priority Date
JP20000248675 2000/08/18

Applicant Name Country Individual/Company
SONY CORPORATION JP Company

Abstract A secondary cell exhibiting superior flexibility and cell characteristics. This secondary cell has an anode, a polymer electrolyte layer and an anode, layered together. At least one of the anode and the anode is formed by a sheet-like electrode comprised of a current collector, composed mainly of carbon fibers, and an electrode mixture carried thereon. A metal foil is provided in sliding contact with the sheet electrode on the opposite side of the sheet electrode with respect to the polymer electrolyte layer, and an electrode terminal is taken from said metal foil. The cell device is sealed under a reduced pressure by an exterior member.

公告本

申請日期	90.8.16
案 號	90126129
類 別	H01M 4/54

A4
C4

511315

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型	中 文	二次電池及其製備方法
	英 文	SECONDARY CELL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF
二、發明人 創 作	姓 名	1.遠藤 貴弘 TAKAHIRO ENDO 2.畠澤 剛信 TSUYONOBU HATAZAWA 3.毛塚 浩一郎 KOICHIRO KEZUKA
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	1.日本東京都品川區北品川六丁目七番35號 2.日本東京都品川區北品川六丁目七番35號 3.日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	姓 名 (名 稱)	日商新力股份有限公司 SONY CORPORATION
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 姓 名	田中 啓介 KEISUKE TANAKA

FREE

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 二次電池及其製備方法)

一種二次電池具有優異之撓性及電池特徵，此二次電池具有疊合之一陰極、一聚合物電解質層及一陽極。陰極及陽極之至少一者係由一片狀電極及一載於其上之電極混合物構成，該電極則由一主要以碳纖維組成之電流集收器製成。一金屬箔片係提供以滑動接觸於相關於聚合物電解質層之片狀電極相反側上之片狀電極，一電極端子係取自金屬箔片。電池裝置係在減壓下由一外部構件封閉。

英文發明摘要(發明之名稱： SECONDARY CELL AND METHOD FOR)
PREPARATION THEREOF

A secondary cell exhibiting superior flexibility and cell characteristics. This secondary cell has an anode, a polymer electrolyte layer and an anode, layered together. At least one of the anode and the anode is formed by a sheet-like electrode comprised of a current collector, composed mainly of carbon fibers, and an electrode mixture carried thereon. A metal foil is provided in sliding contact with the sheet electrode on the opposite side of the sheet electrode with respect to the polymer electrolyte layer, and an electrode terminal is taken from said metal foil. The cell device is sealed under a reduced pressure by an exterior member.

FREE

FREE

(由本局填寫)

承辦人代碼：	
大類：	
IPC分類：	

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , ☐有 ☐無主張優先權日本 2000年08月18日 特願2000-248675 國有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明領域

本發明係關於一種二次電池，特別是一種使用聚合物電解質之撓性二次電池。

相關技藝之說明

近年來，隨著攜帶式電子設備尺寸及重量減小之趨勢，日益需要減小供電至諸電子設備之電池之尺寸、厚度及重量，且無論電池是用於驅動或備援。此外，日益需要在設備中可以有效利用殼體空間，針對此類電源，一具有高密度或輸出密度之鋰離子二次電池即極便於使用。

特別是一使用聚合物電解質之聚合物電解質二次電池具有一般電池未能取得之特性，即對於液體漏洩有優異之抗漏性，同時薄且質輕，因此電池可設計以匹配於可安裝電池之設備形狀。再者，聚合物電解質二次電池具有一特性，其可使用一具有鋁箔片核芯之疊層膜做為一外部材料，並且組合以一薄片狀電極及一聚合物電解質，以製備一薄型電池。使用聚合物電解質之二次電池目前正在研發中，以開發出上述特性於電池。

其間，聚合物電解質電池之電池結構為二電極，即一陰極與一陽極，及一電解質層，其為不含自由液體之固體型式，陰極與陽極係固接且其間黏接聚合物電解質。因此，即使電解質層為一極軟之黏彈性材料，電極本身仍無彈性或伸展性，故其易因彎曲所致之一外力而呈當處彎曲或破壞，或電極之活性材料層會脫離電流集收器而降低電池特

五、發明說明(2)

微。

因此，例如 2570162 號日本實用新型公告案中揭露一薄型二次電池，其中一活性材料之粒子係經由一導電材料以固定於電流集收器，在此薄型二次電池中，電極之活性材料層可免於卸離電流集收器，即使電極在外應力下呈略為彎曲。基本上，由於薄型二次電池為俗稱二極集收器之電橋結構，其中陰極與陽極之活性材料層及電解質層係均一旦受到拘限，因此電池元件本身難以撓曲變形，因此，若試圖撓曲電池裝置，則裝置本身會碎裂及破壞。在此例子中，其可取得一液體電極，即展現高流體性於陰極與陽極之間，以改善陰極與陽極之間之滑移，以及電池裝置之撓性。惟，由於其難以經由電解質層而維持陰極與陽極之間之均一接觸，因此充電/放電反應會有不均一性而破壞電池性能，例如發生金屬鋰沉澱。

在 2698145 號日本專利中，其揭露一薄型二次電池使用一由導電性聚合物製成之片狀電極，且在一橡皮狀多孔片之空間內混合於一電化劑而聚合，儘管電極本身可改善撓性，但是電極之活性材料層及電解質層係夾置於陰極與陽極之電流集收器之間，因而降低電池裝置之撓性。亦即，若撓性聚合物做為電解質及電極之材料，則聚合物會受限於電流集收器或具有低變形或伸長比之外部材料，因此目前尚未產生具有優異撓性之電池。

發明概述

緣是，本發明之一目的在提供一種二次電池具有優異之

五、發明說明(3)

撓性及高電池特徵。

在一觀念中，本發明提供一種二次電池，具有疊合之一陰極、一聚合物電解質層及一陽極，其中陰極及陽極之至少一者係由一片狀電極及一載於其上之電極混合物構成，該電極則由一主要以碳纖維組成之電流集收器製成；一金屬箔片係提供以滑動接觸於相關於聚合物電解質層之片狀電極相反側上之片狀電極，一電極端子係取自該金屬箔片；及其中該電池裝置係在減壓下由一外部構件封閉。

以此二次電池而言，片狀電極及金屬箔片係做實體接觸，但是未彼此固接，因此充分之光滑度可維持於片狀電極及金屬箔片之間，以提供一容許彎曲變形之結構，且可以充分克服外部應力。

亦即，若一外部應力施加於本電池，電池可相對於金屬箔片而滑移，以容許電池彎曲變形，以此確定電池之撓性。

因此，電池可以大幅改善撓性，以消除因為電池之彎曲變形所致之當處應力集中或扭曲。

因此，藉由本電池，電池本身即無當處彎曲或碎裂之虞，或電極之活性材料層不會脫離電流集收器，以抑制電池性能之惡化。

再者，藉由本電池，以碳纖維組成之電流集收器製成電極端子係衍生自金屬箔片，電極結構可在過度充電或短路時操作做為一電流干擾閥。

亦即，在不正常之電池操作中，例如過度充電或短路，放熱之氣體量會先積聚在陰極及金屬箔片之間，防止陰極

五、發明說明(4)

及金屬箔片間之接觸。

由於陰極及金屬箔片之間之干擾接觸導通而防止電流流動，因而可避免熱逸失之危險。

因此，在上述電極結構具有電流干擾閘功能中，本電池之操作安全性極高。

在另一觀念中，本發明提供一種製備一二次電池之方法，包含：依序疊層一金屬箔片，自此衍生出一電極端子、一由主要以碳纖維組成之第一電流集收器構成之第一電極、一由第一電流集收器承載之電極混合物、一聚合物電解質層、及一由第二電流集收器構成且承載一活性材料層於其上之第二電極，金屬箔片滑動接觸於第一電極，以構成一電池裝置；及在一減壓下以一外部構件封閉電池裝置。

以此製備二次電池之方法而言，第一電極及金屬箔片係做實體接觸，但是未彼此固接，因此電池具有充分之光滑度於第一電極及金屬箔片之間，以供彎曲變形，且可以克服外部應力。亦即，此製備二次電池之方法賦與電池充分之撓性，供第一電極與金屬箔片之間可滑移，以容許電池彎曲變形。因此，本方法製成之電池可以大幅改善撓性，以消除因為電池之彎曲變形發生當處應力集中或扭曲之可能性。

因此，此製備二次電池之方法賦與電池無當處彎曲或破壞之虞，或電極之活性材料層不會脫離電流集收器，以抑制電池性能之惡化。

再者，此製備二次電池之方法賦與電池之金屬箔片可滑

FREE

五、發明說明(5)

動接觸於電極之電流集收器，且電極端子係衍生自金屬箔片，電極結構可在過度充電或短路時操作做為一電流干擾閥。亦即，以本方法製備之電池，大量放熱氣體會先積聚在主要由破纖維組成之陰極及金屬箔片之間，以干擾陰極及金屬箔片間之直接接觸，此可破壞電極及金屬箔片之間之接觸導通而防止電流流動，故可避免熱逸失之危險。

因此，此製備二次電池之方法賦與電池，在電極結構具有電流干擾閥功能中，以確定極高之操作安全性。

圖式簡單說明

圖1係縱向截面圖，揭示實施本發明之一片狀鋰離子二次電池之說明結構。

圖2係平面圖，揭示實施本發明之片狀鋰離子二次電池之說明結構。

圖3揭示滑移產生於陽極及一金屬箔片之間以造成陽極及一金屬箔片之間移動之情形。

圖4揭示一亦操作做為一陽極結構之金屬箔片形狀。

圖5揭示一外部袋件之說明結構。

較佳實施例之說明

參照圖式，本發明之較佳實施例將作詳細說明。

圖1、2說明實施本發明之一片狀鋰離子二次電池，片狀鋰離子二次電池1係由一電池裝置6組成，而電池裝置則由一陰極2、一聚合物電解質層3、一呈層狀且鄰置接觸於聚合物電解質層3之陽極4、及一配置以滑動接觸於陽極4之金屬箔片5，在陰極2之外環緣上及在金屬箔片5之外環緣9

五、發明說明 (6)

上分別設有一陰極端子8及一陽極端子。

根據欲製備之電池型式，含有一陰極活性材料且由金屬氧化物、金屬硫化物或特定高聚合物材料組成之一陰極活性材料層10係沉積於一陰極電流集收器11上。

較佳為採用鋁、鈦或其合金做為陰極電流集收器11，陰極電流集收器11可呈箔片、板條、打孔金屬片或一網片型式。若欲製成一薄片型電池，則陰極電流集收器11之厚度較佳為小於20微米。

包含在陰極活性材料層10內之陰極活性材料係不同於欲製備之電池型式，因此陰極活性材料並無特定之限制。例如，若欲製備一鋰離子電池，則陰極活性材料並無特定限制於可吸收及排斥鋰之材料，特別是可使用複合式鋰氧化物，例如無鋰之金屬硫化物或氧化物，如 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_2$ 或 V_2O_5 ，或由通式 Li_xMO_2 表示之複合式鋰氧化物，其中M為一或多過渡金屬，及X為不同於電池充電/放電狀態之數字，且大致在 $0.05 \leq X \leq 1.10$ 範圍內。過渡金屬中以鈷、鎳或錳較佳。複合式鋰氧化物之特定實例包括 $LiCO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ 且 $0 < y < 1$ ，及 $LiMn_2O_4$ 。諸複合式鋰氧化物可產生一高電壓，及提供一能量密度優異之陰極活性材料，複數陰極活性材料可添加以製成上述陰極活性材料。

特別是以鋰鈷氧化物或鋰鎳氧化物做為陰極活性材料較佳，諸化合物賦與一高電壓及一高體積密度，且循環特徵優異。諸複合式鋰氧化物可藉由將碳酸鹽、硝酸鹽、氧化

五、發明說明(7)

物及氫氧化物予以磨粉及混合於鈷、錳或鎳之碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物至所需之性質，且將生成之混合物在一氧化環境中以600至1000°C燒結。

特別是諸複合式鋰氧化物可產生一高電壓及提供一具有優異體積密度之陰極活性材料，做為陰極時，多類陰極活性材料可以組合使用。在製成上述陰極活性材料中，任意已知之電化劑或結合劑型式皆可添加至系統。

儘管對於構成一聚合物電解質層之聚合物電解質並無限制，但是較佳為使用一呈現膜分離特徵與黏性之高分子固體電解質，或一添加塑化劑於此高分子固體電解質而取得之膠狀電解質。

例如，在製備膠狀電解質中，一非水性電解質溶液如酯、醚或碳酸酯可單獨使用或做為塑化劑之一成分。

由於電解質溶解於此電解質溶液中，用在一般電池電解質溶液中之電解質例如輕金屬之鹽，如鋰、鈉或鋁，可依據欲製成之電池種類或欲使用之非水性電解質溶液而使用。例如，在製備採用非水性電解質溶液之鋰二次電池中， LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5(\text{CF}_3)_2-3,5)_4$ 、 LiCF_3 或 LiAlCl_4 ，皆可做為電解質。

對於由上述電解質溶液凝膠化之高分子材料，可使用矽膠、丙烯酸膠、丙烯酸酯膠、聚磷酸鹽調整性聚合物、聚乙

五、發明說明(8)

烯氧化物、聚丙烯氧化物、複合式聚合物、其交聯性聚合物或調整性聚合物。再者，氣質聚合物例如聚(乙烯又氟化物)、聚(乙烯又氟化物-CO-六氟丙烯)、(乙烯又氟化物-CO-四氟丙烯)、(乙烯又氟化物-CO-三氟丙烯)及其混合物皆可使用，其僅為舉例說明。

對於膠狀電解質，若所用之溶劑例如係依據其與一碳陽極之反應而定義，則可以有效使用一化學交聯性單聚合物溶液。若電解質為低膜分離特徵，則嵌入由多孔性聚烯烴製成之分離件或一非織布較為適當。

陽極4係由一含有陽極活性材料之陽極混合物與載於陽極電流集收器上之聚合物電解質所組成，陽極混合物則由陽極活性材料與分佈於有機溶劑內之結合劑所組成。

所用之陽極活性材料係不同於欲製備之電池型式，因此所用之陽極活性材料並無特定之限制。例如，若欲製備一鋰離子電池，其可使用一含碳材料，例如一難以石墨化之含碳材料，或一可摻入/不摻入鋰之石墨質材料皆可做為陽極活性材料，特別是可以使用一在適當溫度碳化於燃煤、焦煤、瀝青煤、針煤或石油煤、石墨、玻璃碳、苯脂或夫喃脂上之有機高分子化合物、碳纖維或活性碳。其他可摻入/不摻入鋰之材料中，高分子材料如聚乙炔或聚吡咯、或氧化物如 SnO_2 亦可使用。在以諸材料製成一陽極時，任意適合之習知結合劑，例如聚乙烯又氟化物，皆可使用。

所用之有機溶劑可為任意適合之習知溶劑，所用之有機溶劑實例包括乙烯碳酸鹽、丙烯碳酸鹽、 γ -丁內酯、二甲

FREE

五、發明說明(9)

基碳酸鹽、乙基甲基碳酸鹽及二丙基碳酸鹽。

依本發明所示，較佳為使用一主要由碳纖維組成之電流集收器。藉由使用一主要由碳纖維組成之電流集收器，對於陽極電流集收器而言，電流集收器本身即可摺入/不摺入鋰離子。此外，藉由調整聚合物電解質對陽極之浸透量，電解質可避免附著於金屬箔片，此可避免金屬箔片如銅箔片在過度放電期間洗出，以利免於電池特徵之後續破壞。

金屬箔片5係配置以滑動接觸於陽極4，且可操作以協助陽極集收電流，亦即金屬箔片5保持接觸於片狀陽極4，且金屬箔片5例如利用點焊以連接於陰極端子9。藉由此結構，其可依一電力穩定方式將端子移出碳纖維之電流集收器。對於金屬箔片5，較佳為採用銅、鎳或其合金。

外部材料7具有容量於內部之電池裝置6，以防止外界空氣之水分侵入，以利保護電池，且例如可由一疊層膜構成。外部材料可為任意適合之習知材料，例如鋁疊層膜(尼龍/鋁/聚丙烯)。

在上述片狀之鋰離子二次電池中，主要由碳纖維組成之電流集收器係使用做為一陽極電流集收器，此陽極電流集收器係浸沾一陽極活性材料、一含有結合劑之陰極活性材料、及一聚合物電解質。供操作以協助電流集收動作之金屬箔片5係配置以滑動接觸於陽極，陽極4及金屬箔片5係在以外部材料封閉電池時，在減壓下封閉，因此實體接觸及電氣性接觸僅在外部壓力下維持，亦即大氣壓力。

在此片狀之鋰離子二次電池中，陽極4及金屬箔片5係做

五、發明說明 (10)

實體接觸，但是未彼此固接，因此理想之光滑度係維持於陽極4及金屬箔片5之間，以令彎曲變形可以令人滿意地克服外部應力，亦即在此片狀之鋰離子二次電池1中，即使一外部應力施加於電池，電池會因陽極4及金屬箔片5之間之滑移而彎曲變形，如圖3所示，以此確定電池結構之理想撓性。因此，此片狀之鋰離子二次電池可以大幅改善電池結構之撓性，以消除因為電池之彎曲及變形所致之當處應力集中或扭曲。因此，藉由本片狀之鋰離子二次電池，電極本身即無當處彎曲或碎裂之虞，或電極之活性材料層不會脫離電流集收器，以抑制電池性能之惡化。

若電池為一薄型電池，電池厚度較佳為不大於1毫米，若電池厚度大於1毫米，則會在周長中產生差異而減低電池結構之撓性。

再者，藉由此片狀之鋰離子二次電池1，其中陽極4之電極端子取自金屬箔片5，陽極結構可在電池過度充電或短路時操作如同一電流掣動閥。亦即，當不正常之電池操作時，例如過度充電或短路，則大量之放熱氣體會先積聚在陽極4及金屬箔片5之間，干擾到陽極4及金屬箔片5之間之接觸，陽極4及金屬箔片5之間之此一干擾接觸或導通可防止電流流動，因而避免危險，例如熱逸失。亦即，本片狀之鋰離子二次電池1之安全性極高，即上述陽極結構具有電流掣動閥之功能。

再者，片狀之鋰離子二次電池1可以不設置外部構件7於陽極4上，亦即在此片狀之鋰離子二次電池1中，金屬箔片

五、發明說明 (11)

5係提供於陽極4之外周邊上，金屬箔片5可操作以協助陽極4做為電流集收器之功能，同時可操作做為一外部構件，以干擾及密封陽極4於大氣，而做確實之封閉，因此其可省略提供於陽極上之外部構件。

(藉由省略提供於陽極4上之外部構件，可減少電池之厚度以確定一較薄之電池厚度，特別是在薄型之二次電池中) 使用一聚合物電解質例如高分子固體電解質或一膠狀電解質之電池效益可達到最大程度，亦即薄型厚度與減重等效益，此外，能量密度可由冗餘之外部構件改善。

在上述片狀之鋰離子二次電池1中，金屬箔片5可同時做為一陽極端子9，為取得此結構，若金屬箔片5之形狀設定以同時做為陽極端子9即已足夠，亦即一與陽極端子9相同尺寸與形狀之突耳21可成為連接於陽極端子9之一部分金屬箔片5，以扮演陽極端子9之角色。此舉足使電池結構及電池製程簡化，以及免除多種瑕疵，例如電極端子中之接觸瑕疵。

儘管主要由碳纖維組成之電流集收器係使用做為陽極電流集收器，但是亦可使用主要由碳纖維組成之電流集收器，且在上述實施例中呈滑動接觸於陽極之金屬箔片5係滑動接觸於陽極2，此結構之效益係相似於上述者。惟，若例如鈷酸鋰係使用做為陰極活性材料，則主要由碳纖維組成之電流集收器較佳為使用在陽極側上，且金屬箔片5係滑動接觸於陽極4，其考量於化合物之電子導電率低於陽極活性材料者，例如石墨。

五、發明說明 (12)

依上述構成之片狀鋰離子二次電池1例如可由以下方法製造：

首先，一層陰極活性材料10係製成於陰極電流集收器之一主要表面上，以製備陰極2，特別是一含有陰極活性材料與一結合劑之陰極混合物均勻塗佈於一金屬箔片之一主要表面上，例如鋁箔片，其可操作做為一陰極電流集收器，且在當處乾燥以製成陰極活性材料層10於陰極電流集收器之主要表面上。生成之產物係利用一輥壓壓縮模塑，以製成一片狀陰極2。針對陰極混合物所用之結合劑，任意適合之習知結合劑皆可使用。此外，任意適合之習知添加物可用於陰極混合物內，必要時，陰極活性材料層10可利用鍍塗或燒結製成。

隨後一陽極4藉由將一含有陽極活性材料之陽極混合物載於一碳纖維片上，以操作做為一陽極集收器而製成，特別是一含有陽極活性材料與結合劑之陽極混合物均勻塗佈於碳纖維片之一主要表面上，其可操作做為陽極電流集收器，生成之產物係利用一輥壓以壓縮模塑。針對陽極混合物所用之結合劑，任意適合之習知結合劑皆可使用，陽極混合物亦可混合以任意適合之習知添加物。

製備陰極2及陽極4之順序並無特別限制，因此可先製成一層活性材料，隨後電流集收器可裁切以使用做為一電極，或者可先裁切出一電極之形狀，隨後製成一層活性材料於其上以形成一電極。

一聚合物電解質層3接著製成於陽極4之陰極活性材料層

FREE

五、發明說明 (13)

10上，爲了製成膠狀電解質做爲聚合物電解質層3，一電解質鹽先溶解在此塑化劑內以製備一塑化劑，隨後混合以一基質聚合物及強力攪拌溶解基質聚合物，以產生一溶膠狀電解質溶液，此電解質溶液係以一預定量塗覆於陽極之其中一層活性材料上。生成之系統可在室溫下冷卻，以令基質聚合物凝膠化，以製成由膠狀電解質構成之聚合物電解質層3於陽極活性材料層上。

此時，聚合物電解質層3可藉由塗覆一預定量之電解質溶液於一平坦基板上，例如一玻璃板，及以室溫冷卻至一膜或一薄片而製成。

當製成於陰極2上之聚合物電解質層3係面向陽極4，且在施加壓力下做熱接合時，陰極2及陽極4即疊合成層。亦即當聚合物電解質層3夾置於陰極2及陽極4之間時，陰極2及陽極4係疊合成層，且在施加壓力下做熱接合。電池裝置6可完成於將金屬箔片5疊合於陽極4上時。

依上述製備之電池裝置6係罩覆於一由鋁疊層膜構成之圖5所示外部袋件22內，以做爲外部構件7。此時，一陰極端子8及一陽極端子9係分別配置定位於陰極2及金屬箔片5上，使其一端自外部袋件22之一開孔23伸出。爲了改善開孔23之封閉緊密性，用於熱熔合之一高分子材料係配置於陰極端子8及陽極端子9之間。

當外部袋件22之內部壓力減低至一預定值時，外部袋件22之外環緣即以熱熔合封閉，若壓力在大氣壓力以下，則外部袋件22之內部壓力需越低越好，且例如可爲10托以下

FREE

五、發明說明 (14)

及較佳為0.1托以下。藉由在減壓下封閉電池，使外部袋件22之內部壓力在上述範圍內，則當理想之滑動接觸狀態保持於陽極4及金屬箔片5之間時，電池即可封閉。

如圖1、2所示之片狀鋰離子二次電池1可依上述製備。

在上述片狀鋰離子二次電池之製造方法中，一主要由碳纖維組成之電流集收器係使用做為一陰極電流集收器，且當陰極2及金屬箔片5疊合成層時，電池即封閉於外部袋件22內。藉由在減壓下封閉電池，陰極2及金屬箔片5係僅在外部壓力施加於外部袋件22下維持於接觸狀態，亦即僅在大氣壓力下。因此，可製備一電池且其中陰極2及金屬箔片5維持於滑動接觸狀態，而不做固接，此即維持於陰極2及金屬箔片5之間之理想滑動性質。藉由依上述製備之電池，電池本身可改善撓性，且未因電池彎曲或變形而產生當處應力集中或扭曲。因此，藉由本片狀之鋰離子二次電池，電池本身並無當處彎曲或破壞之虞，或電池之活性材料層無卸離於電流集收器之虞，以利抑制電池性能之後續惡化。

因此，藉由上述片狀之鋰離子二次電池，電池本身並無當處彎曲或破壞之虞，或電池之活性材料層無卸離於電流集收器之虞，使一二次電池得以製成而免於電池性能之惡化，並且展現優異之撓性及理想之電池特徵。

在上述片狀鋰離子二次電池之製備方法中，一主要由碳纖維組成之電流集收器係使用做為一陽極電流集收器，由於主要由碳纖維組成之電流集收器使用可摻入/不摻入鋰離子之碳，因此其可藉由調整聚合物電解質對陰極電流集收

五、發明說明 (15)

器之浸透量，以避免電解質附著於金屬箔片5，此可抑制相關於金屬箔片如銅箔片在過度充電期間洗出之電池性能破壞。因此，藉由上述片狀鋰離子二次電池1之製備方法，此一電池可製備使得因過度充電所致之電池性能破壞受到抑制，且有優異之電池特徵。

再者，在上述片狀鋰離子二次電池1之製備方法中，陽極4滑動接觸於金屬箔片5，且陽極4之電極端子係衍生自金屬箔片5，陽極結構可在電池之過度充電或短路期間操作做為一電流干擾閥，亦即在不正常之電池操作中，例如過度充電或短路，放熱之氣體量會先積聚在陽極4及金屬箔片5間之空隙，防止陽極4及金屬箔片5之間之接觸，由於此破壞陽極4及金屬箔片5之間之接觸導通而防止電流流動，因而可避免危險，例如熱逸失。特別是藉由上述片狀鋰離子二次電池之製備方法，此二次電池之安全性極高，且陽極結構具有電流干擾閥功能。

儘管前述說明係指一片狀之鋰離子二次電池，但是本發明可在其支援範圍內做適度調整，而不限於已示之實施例，特別是本發明有利於應用在薄型二次電池，在此係指一厚度不大於3毫米之片狀二次電池。

特定實例

爲了提供本發明之效益，故製備上述片狀之鋰離子二次電池及評估其特徵。

實例

首先，陽極4係製備如下：

五、發明說明 (16)

90份重量之石墨粉及10份重量之聚(乙烯又氟化物-CO-六氟丙烯)一起混合以製備一陽極混合物,隨後散佈於N-甲基-2-吡咯烷酮中,以製成一漿液。此漿液均勻塗佈於一碳纖維片之一主要表面上至100微米厚度,以做為陽極,且在當處乾燥。生成之產物利用一棍壓機做壓縮模塑,以製成一陽極4。

陰極2隨後製備如下:

為了製成一陰極活性材料,碳酸鋰及碳酸鈷係以0.5比1之分子比混合,且在900C空氣溫度中燒結5小時。

90份重量之生成 LiCoO_2 、做為電化劑之6份重量之石墨及4份重量之聚(乙烯又氟化物-CO-六氟丙烯)一起混合以製備一陰極混合物,隨後散佈於N-甲基-2-吡咯烷酮中,以製成一漿液。此漿液均勻塗佈於一帶狀鋁箔片之一主要表面上至20微米厚度,以做為陰極電流集收器11,且在當處乾燥。生成之產物則在一棍壓機中做壓縮模塑,以製成一片陰極。

做為一膠狀電解質層之聚合物電解質層3隨後製備如下:

首先,42.5份重量之乙烯碳酸鹽(EC)、42.5份重量之丙烯碳酸鹽(PC)及15份重量之 LiPF_6 一起混合以製備一塑化劑,30份重量之此塑化劑進行混合及溶解於10份重量之聚(乙烯又氟化物-CO-六氟丙烯)與60份重量之二乙基碳酸鹽,以製備一聚合物溶液。

此聚合物溶液係均勻塗佈於陽極活性材料層上及陰極活性材料層上,且在室溫下維持八小時,以蒸發二乙基碳酸

FREE

五、發明說明 (17)

鹽而製備一膠狀電解質層。

載有膠狀電解質層之陽極4及陰極2係結合及熱接合，且令各別膠狀電解質層相互面對，及陰極端子8利用超音波熔接於陰極電流集收器之外環緣上。製備一10微米厚度之銅金屬箔片5，且陽極端子9利用超音波熔接於金屬箔片5之外環緣上，此金屬箔片5則疊層於陽極4上，以製備一電池裝置6。

此片狀之電池裝置6插入一鋁疊層膜之外部袋件22中，外部袋件之外環緣係在0.1托之減壓下做熱封合，以製備二枚片狀之鋰離子二次電池1，各為140毫米寬度、196毫米長度及0.5毫米厚度。

比較性實例1

在此比較性實例1中，二枚片狀之鋰離子二次電池1係以相同於實例中之方式製備，不同的是製備目前揭述之陽極4及未採用金屬箔片5，其間，陽極4之導線係直接自陽極電流集收器取出。

首先，90份重量之石墨粉及做為結合劑之10份重量之聚(乙烷又氟化物-CO-六氟丙烯)一起混合以製備一陽極混合物，隨後散佈於N-甲基-2-吡咯烷酮中，以製成一漿液。

此漿液均勻塗佈於一帶狀銅箔片之一主要表面上至15微米厚度，以做為一陽極電流集收器，且在當處乾燥。生成之產物則在一輥壓機中做壓縮模塑，以製備陽極4。

比較性實例2

在此比較性實例2中，一片狀之鋰離子二次電池1係以相

五、發明說明 (18)

同於實例中之方式製備，不同的是在100托之減壓下封合鋁疊層膜。

特徵之排除

以下試驗係在實例及比較性實例1、2之片狀鋰離子二次電池1上進行，以確認放電率之能量密度與維持率為充電/放電循環之能量密度與順序之函數。

試驗係進行於23℃恆溫室中，且一次循環包含1C之定電流低電壓充電率及0.5C之定電流放電率，其範圍在3.0至4.2伏內，依序進行200次循環之試驗。片狀鋰離子二次電池之末端在每一循環係彎曲90°十次，其間，一次循環後之電池容量即做為初始容量。

以實例1之片狀鋰離子二次電池1而言，一次循環後，電池容量為1.15安培小時(Ah)，重量能量密度為148瓦時/公斤，及體積能量密度為310瓦時/升。200次循環後，電池容量為0.90安培小時，維持率為初始容量之78%較高值。

在實例之片狀鋰離子二次電池1中，此可相關於以下事實而預先假設，即陽極4及金屬箔片5係實體地相互接觸，但是並未固接，因此理想之滑動會發生於其間，以容許彎曲或變形，故足以克服外部應力。亦即，以本片狀鋰離子二次電池1而言，由於做為一輔助電流集收器之金屬箔片5係未受電池裝置6拘限，即金屬箔片5並未固定，故電池本身之撓性可適度改善，同時電池之當處應力集中或扭曲不致於因為電池之彎曲變形而產生。因此，以本片狀鋰離子二次電池而言，電池本身並無當處彎曲或破壞之虞，或電極

五、發明說明 (19)

之活性材料層無卸離於電流集收器之虞，以利抑制電池性能之後續惡化。

反之，以比較性實例1之片狀鋰離子二次電池1而言，一次循環後，電池容量為1.13安培小時，重量能量密度為142瓦時/公斤，及體積能量密度為305瓦時/升，表示其取得之電池容量可相較於實例之片狀鋰離子二次電池1者。惟，電池會因彎曲變形而彎折，因而在做為外部構件7之疊層膜中產生皺褶。另方面，二次循環後，電池容量為0.21安培小時，維持率僅為初始容量之19%，因此其充電/放電並不合適。

其原因可預先假設為，由於比較性實例1之片狀鋰離子二次電池1使用一銅箔片之陽極電流集收器，且為一般電池結構，因此電池本身之撓性低且當處應力或扭曲會因為電池之彎曲或變形而產生。結果，以此片狀鋰離子二次電池而言，電池本身係因彎曲變形而彎曲或破壞，或電極之活性材料層卸離於電流集收器，造成電池性能之惡化。

另方面，以比較性實例2之片狀鋰離子二次電池1而言，一次循環後，電池容量為0.41安培小時，重量能量密度為53瓦時/公斤，及體積能量密度為111瓦時/升，表示能量密度及電池容量二者僅為低值。另方面，二次循環後，電池容量為0.10安培小時，維持率僅為初始容量之24%，因此其充電/放電並不合適。

一次循環之能量密度及較低值之電池容量係可相關於電池封閉時之不足壓力下降及陽極4與金屬箔片5之間之不足

五、發明說明(30)

電力導通而預先假設，且電池之電阻為一極高值。

由上述可知，藉由本發明之應用，片狀鋰離子二次電池1可製成，其中電池本身有優異之撓性且不易因為外界應力而彎曲變形，及其中電池容量內之能量密度或循環特徵不會因為電池之彎曲變形而惡化。

使用不同於上述試驗中實例及比較性實例1者之電池，一過度充電試驗係進行如下：

過度充電試驗係以3 CmA之充電率及18伏之上限電壓進行，且充電持續至電池容量之250%。

在此過度充電試驗中，實例之片狀鋰離子二次電池可見到的外部構件7中略為膨脹，惟，電池溫度不高於40°C時，外部構件7之此膨脹狀態即呈凹陷。

其原因為由過度充電引起之大量放熱氣體先積聚在陽極4及金屬箔片5之間間隙，干擾到其間之接觸導電，因而防止電流流入電池。

反之，以比較性實例1之片狀鋰離子二次電池而言，電池溫度到達80°C之高值時，可見到其外部構件7嚴重膨脹。

其原因為以比較性實例1之片狀鋰離子二次電池而言，其電池結構相似於一般電池者，因此由過度充電引起之大量放熱氣體無法在電池中尋隙逸失，且積聚在陽極4及金屬箔片5之間間隙，壓迫外部構件7致使其嚴重膨脹。

由上述可知，依本發明所示，電極即使在過度充電時仍可自動防止導通電流，因而無熱逸失之虞，以提供一操作安全之片狀鋰離子二次電池。

五、發明說明 (21)

綜上所述，本發明之二次電池具有疊合之一陰極、一聚合物電解質層及一陽極，其中陰極及陽極之至少一者係由一片狀電極及一載於其上之電極混合物構成，該電極則由一主要以碳纖維組成之電流集收器製成。一金屬箔片係提供以滑動接觸於相關於聚合物電解質層之片狀電極相反側上之片狀電極，一電極端子係取自金屬箔片，電池裝置係在減壓下由一外部構件封閉。

因此，本發明之二次電池可以適度改善撓性，以消除因為電池之彎曲及變形所致之當處應力集中或扭曲。因此藉由本發明之二次電池，二次電池即無當處彎曲或破壞之虞，或電極之活性材料層不會脫離電流集收器，以抑制電池性能惡化。

製備一二次電池之方法依序包括疊層一金屬箔片，自此衍生出一電極端子、一由主要以碳纖維組成之第一電流集收器構成之第一電極、一由第一電流集收器承載之電極混合物、一聚合物電解質層、及一由第二電流集收器構成且承載一活性材料層於其上之第二電極，金屬箔片滑動接觸於第一電極，以構成一電池裝置，及在減壓下以一外部構件封閉電池裝置。

因此，藉由本發明之二次電池製備方法，一二次電池可以改善撓性，以消除因為電池之彎曲及變形所致之當處應力集中或扭曲。緣是，藉由本發明之二次電池製備方法，此一二次電池可以製成，即二次電池無當處彎曲或破壞之虞，或電極之活性材料層不會脫離電流集收器，以抑制電

FREE

五、發明說明 (2)

池性能惡化。

因此，本發明提供一種具有令人滿意之撓性及優異電池特徵之二次電池。

FREE

六、申請專利範圍

1. 一種二次電池，具有疊合之一陰極、一聚合物電解質層及一陽極，

陰極及陽極之至少一者係由一片狀電極及一載於其上之電極混合物構成，該電極則由一主要以碳纖維組成之電流集收器製成；

一金屬箔片係提供以滑動接觸於相關於聚合物電解質層之片狀電極相反側上之片狀電極，一電極端子係取自該金屬箔片；及其中

該電池裝置係在減壓下由一外部構件封閉。

2. 如申請專利範圍第1項之二次電池，其中該陰極包括一陰極活性材料層，係可摻入/不摻入鋰離子。
3. 如申請專利範圍第1項之二次電池，其中該聚合物電解質層係由一膠狀聚合物電解質製成。
4. 如申請專利範圍第1項之二次電池，其中該外部構件係一疊層膜。
5. 如申請專利範圍第1項之二次電池，其中該金屬箔片具有一朝外之突耳於其一外環緣上。
6. 如申請專利範圍第1項之二次電池，其中電池係一薄型二次電池。
7. 一種製備一二次電池之方法，包含：

依序疊層一金屬箔片，自此衍生出一電極端子、一由主要以碳纖維組成之第一電流集收器構成之第一電極、一由第一電流集收器承載之電極混合物、一聚合物電解質層、及一由第二電流集收器構成且承載一活性材料層

六、申請專利範圍

於其上之第二電極，金屬箔片滑動接觸於第一電極，以構成一電池裝置；及

在一減壓下以一外部構件封閉電池裝置。

8. 如申請專利範圍第7項之製備一二次電池之方法，其中該第一及第二電極分別為一陽極及一陰極。
9. 如申請專利範圍第8項之製備一二次電池之方法，其中含有一活性材料而可摻入/不摻入鋰離子之一陰極活性材料層係製成於該第二電流集收器上。
10. 如申請專利範圍第7項之製備一二次電池之方法，其中該第一及第二電極分別為一陰極及一陽極。
11. 如申請專利範圍第10項之製備一二次電池之方法，其中含有一活性材料而可摻入/不摻入鋰離子之一陰極混合物係製成於該第一電流集收器上。
12. 如申請專利範圍第7項之製備一二次電池之方法，其中一膠狀聚合物電解質係使用做為該聚合物電解質層。
13. 如申請專利範圍第7項之製備一二次電池之方法，其中一疊層膜係使用做為該外部構件。
14. 如申請專利範圍第7項之製備一二次電池之方法，其中該金屬箔片設有一朝外之突耳於其一外環緣上。

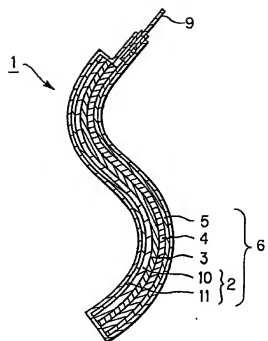


圖 1

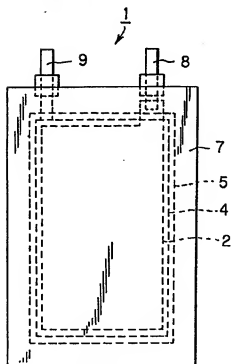


圖 2

FREE

FREE

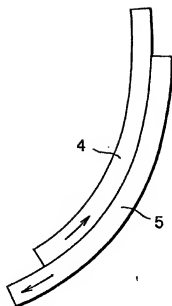


圖 3

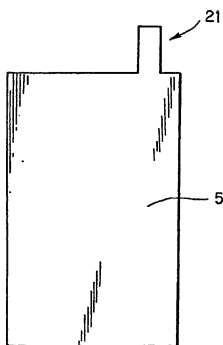
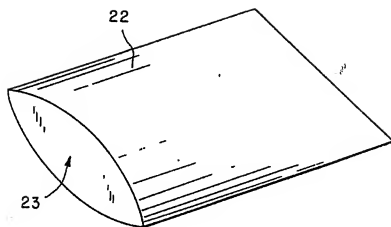


圖 4



FREE